

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 3[1991]-197640

Job No.: 6428-95098

Ref.: 3600-090

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 3[1991]-197640

Int. Cl. ⁵ :	C 22 C 27/02 1/00 1/02 C 23 C 14/34
Sequence Nos. for Office Use:	7371-4K 7727-4K 9046-4K
Filing No.:	Hei 1[1989]-334805
Filing Date:	December 26, 1989
Publication Date:	August 29, 1991
No. of Claims:	4 (total of 5 pages)
Examination Request:	Not filed

HIGH-PURITY TANTALUM MATERIAL, METHOD FOR ITS MANUFACTURE, AND
TANTALUM TARGET USING SAME

Inventors:	Minoru Obata Sogo Kenkyusho Toshiba K.K. 1 Komukaitoshiba-cho Saiwai-ku, Kawasaki-shi Kanagawa-ken Yoshiko Kobanawa Sogo Kenkyusho Toshiba K.K. 1 Komukaitoshiba-cho Saiwai-ku, Kawasaki-shi Kanagawa-ken
------------	--

Applicant:

Toshiba Corp.
72 Horikawa-cho
Saiwai-ku, Kawasaki-shi
Kanagawa-ken

Agents:

Kensuke Norichika, patent attorney,
and one other

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. High-purity tantalum material characterized by an oxygen content below 50 ppm and iron, nickel and chromium contents below 0.05 ppm.
2. Method for the manufacture of the high-purity tantalum material described in Claim 1, characterized by melting, in a vacuum below 5×10^{-5} mbar, tantalum purified by the iodide decomposition method.
3. Method for the manufacture of high-purity tantalum material described in Claim 2, characterized by melting by the electron-beam melting method.
4. Tantalum target, characterized by using the high-purity tantalum described in Claim 1.

Detailed explanation of the invention

Objectives of the invention

Industrial application field

The present invention concerns high-purity tantalum used in semiconductor devices, a method for its manufacture, and its use in sputtering targets.

Prior art

Currently, tantalum oxide (Ta_2O_5) thin films are being investigated as replacements for SiO_2 as accumulation capacitors in VLSI. The dielectric constant of Ta_2O_5 is about 6 times that of SiO_2 , thus the capacitor area can be reduced. However, Ta_2O_5 has a larger leakage current than SiO_2 , and when made into thin films, the effective dielectric constant decreases, thus it has not been used. The Ta_2O_5 thin films can be formed by reactive sputtering, the CVD process, etc. In the case of reactive sputtering, sputtering is carried out using a tantalum target in an argon-oxygen mixture to form thin films.

On the other hand, for VLSI electrodes, high-melting metal silicides, such as Mo, W, etc., are used, while Ta silicide is being examined as the next-generation electrode material. Some methods exist for forming Ta silicide films. In forming Ta silicide by forming Ta film on polycrystalline silicon, then reacting silicon and Ta, a pure Ta target is used.

In general, the impurities described below, when present in metals used for VLSI, have adverse effects on devices, and high purity is required.

- a. Alkali metals such as Na, K, etc. (interfacial property deterioration).
- b. Radioactive elements such as U, Th, etc. (soft errors).
- c. Heavy metals such as Fe, Cr, etc. (interfacial adhesion problems).

Currently, industrially manufactured tantalum targets are obtained by melting tantalum purified by the electrochemical method, etc., into tantalum ingots which are then processed into targets. However, they contain the elements described above in large amounts, thus they cannot be used for LSI. Even in minute contents, such elements have adverse effects on device performance, thus it is necessary to make very pure tantalum for targets.

Problem to be solved by the invention

Tantalum prepared by the prior art has high impurity contents and cannot be used for LSI materials. It is an objective of the present invention to provide high-purity tantalum, a method for its manufacture, and tantalum targets using same.

Constitution of the invention

Means to solve the problem

Namely, the present invention concerns high-purity tantalum material characterized by an oxygen content below 50 ppm, and iron, nickel and chromium contents below 0.05 ppm.

Furthermore, the present invention concerns a method for the manufacture of high-purity tantalum material, characterized by melting, in a vacuum below 5×10^{-5} mbar, tantalum purified by the iodide decomposition method.

Operation

Increased electrical resistance due to the inversely increased degree of integration of LSI and finer devices causes signal delays. With this background, low electrical resistance is demanded for the next-generation electrode materials. However, oxygen in high-melting metal silicide films increases electrical resistance. Recently, contamination during the film forming process has become very small, and impurities in targets are reflected as impurity concentration in films. Here, the present inventors examined in detail the relationship between oxygen concentration in Ta targets and the specific resistance of reactive Ta silicide films.

First, a 0.1- μm -thick Ta film is formed on polycrystalline silicon and lamp annealed at 1000°C to form a Ta silicide film. The oxygen content of the Ta target is 30 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, or 400 ppm, while other impurity contents are identical. Figure 1 shows the relationship between oxygen concentration and specific resistance of the Ta silicide film. As

clearly shown in the figure, with an oxygen concentration above 100 ppm, the specific resistance increases with increasing oxygen concentration. Namely, to reduce the specific resistance of reactive Ta silicide films, the oxygen concentration in Ta targets must be below 50 ppm.

When Ta_2O_5 is used for accumulation capacitors in place of SiO_2 , the most significant problem is high leakage current. Recently, it has been learned that the leakage current is related to impurity concentration in the target. When films are formed very thin, effects are very pronounced even at a very low impurity concentration. To investigate the effects of heavy metal impurities on leakage current, Ta_2O_5 thin films were prepared by reactive sputtering using three targets prepared by different manufacturing processes. The concentrations of iron, nickel, and chromium are shown in Table 1.

Table 1

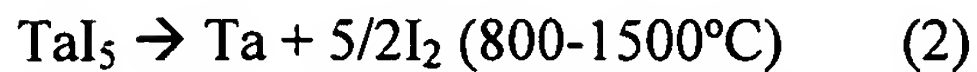
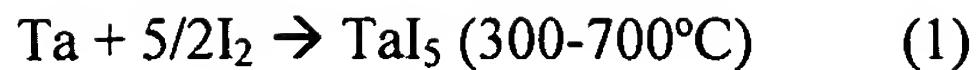
	Fe	Ni	Cr	As	Sn	Hg
① ターゲット A	<0.05	<0.05	0.05	<0.1	<0.01	0.01
ターゲット B	0.2	0.1	0.2	<0.1	<0.01	0.01
ターゲット C	10	5	15	<0.1	<0.01	0.01

Key: ① Target ____

The concentrations of elements in A, B, C other than those shown in Table 1 are about the same. All films had a thickness of about 15 nm. Figure 2 shows the relationship between electric field and leakage current density of the films. The Ta_2O_5 film formed using target A with the lowest concentration of iron, nickel, and chromium had very low leakage current compared with those prepared using target B or C, indicating that reducing the heavy metal element content is effective for reducing leakage current, and keeping the concentration below 0.05 ppm is necessary.

Thus, for tantalum targets for VLSI, gradual reduction of sodium, potassium, uranium, and thorium is important, but concentration of the oxygen and heavy metal element contents should be reduced. High-purity targets which meet these specifications can be produced in the following process.

Such high-purity tantalum targets can be obtained from high-purity tantalum prepared by a combination of the iodide decomposition method and electron-beam melting. The iodide decomposition method is a kind of chemical transport method and is used for purification of active metals such as tantalum, as well as titanium, zirconium, hafnium, etc. The purification utilizes the reactions (1) and (2) shown below:



Namely, tantalum reacts with iodine at 300-700°C to form TaI₅ (equation (1)). Then, TaI₅ decomposes at a high temperature of 800-1500°C according to equation (2) into tantalum and iodine. Figure 3 shows an example of the apparatus for manufacturing high-purity tantalum by the iodide decomposition method, with a reactor (1) in which raw material tantalum (4) and iodine (5) are placed, filament (2) is connected to power source (6) via connectors (7a, 7b), and the temperature is raised to 800-1500°C by electric heating. The entire reactor is placed in a thermostat bath (3) and maintained at 300-700°C. In this temperature range, by the reaction according to equation (1), tantalum reacts with iodine to form TaI₅. TaI₅ decomposes on the filament according to equation (2) into iodine and tantalum with deposition of tantalum on the filament, and iodine reacts again with raw material tantalum, moving tantalum onto the filament. In this case, the impurities in raw material tantalum have low reactivity to iodine and remain in the raw material. In principle, only pure tantalum moves to the filament. The high-purity tantalum obtained by the iodide decomposition method is purified according to this principle. The vapor pressure of each metal iodide is dependent upon temperature, and at the tantalum iodide formation temperature (300-700°C), iodides of Na, K, U, Th, Fe and Cr have very low vapor pressures, resulting in enhanced purification.

On the other hand, in the electron-beam melting process, impurities are separated by utilizing vapor pressure differences. The purification effect is very high for sodium, potassium, etc., with high vapor pressure. The titanium [sic] purified by the above iodide decomposition method is further purified by the electron-beam melting process. By melting in a high vacuum below 5×10^{-5} mbar, contamination by oxygen and nitrogen is small, and high-purity tantalum ingots can be obtained. The ingots can be worked by forging or machining to obtain tantalum targets with the desired shape.

Application example

Commercially available raw material tantalum and iodine were placed in the Hastelloy reactor shown in Figure 3, and the reactor was placed in a thermostat bath at about 550°C. A tantalum filament with a diameter of 2.0 mm was electrically heated to about 1000°C for deposition of tantalum on the filament, which grew to a diameter of 25 mm after 105 h. The high-purity tantalum thus obtained was further purified by electron-beam melting in a vacuum of 1×10^{-5} mbar and finished into targets by forging or machining. Table 2 shows the analytical values after the iodide decomposition process and after electron-beam melting.

(ppm)

	Fe	Ni	Cr	Nb	N	O	Na	K	V	Ta
① 原料	40	20	35	120	200	770	3	3	0.05	0.05
② ヨウ化物分解法後	1	2	1	30	20	40	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001
③ ヨウ化物分解法 + 電子ビーム溶解後	<0.05	<0.05	0.05	<10	10	30	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001

Key: 1 Raw material
 2 After iodide decomposition process
 3 After iodide decomposition process + electron-beam melting process

As shown in the table, by using a combination of the iodide decomposition method and electron-beam melting, the content of each element can be reduced greatly.

Next, this target was used to form a 0.1- μm -thick Ta thin film on polycrystalline silicon by sputtering and lamp annealing at 1000°C to form a Ta silicide film. The specific resistance of this film measured by the 4-pole method was 35.2 $\mu\Omega\text{-cm}$.

A Ta₂O₅ film was formed using this target by reactive sputtering. An electric field was applied and the leakage current measured. At 2.5 μV , the leakage current density was $1 \times 10^{\text{[illegible]}} \text{A-cm}^{-2}$.

Effects of the invention

According to the present invention, by electron-beam melting of tantalum obtained by the iodide decomposition method, tantalum material can be prepared with much higher purity than conventionally possible, and in turn, high-purity tantalum targets can be obtained.

Brief description of the figures

Figure 1 is a characteristic graph illustrating the relationship between the specific resistance of reactive Ta silicide film and oxygen concentration in the Ta target. Figure 2 is a characteristic graph illustrating the field strength dependence of leakage current of the Ta₂O₅ thin film. Figure 3 is a schematic diagram of an apparatus for the conventional iodide decomposition process.

1 Reactor
 2 Filament
 3 Thermostat bath

- 4 Tantalum
 5 Iodine
 6 Power source
 7a, 7b Connectors

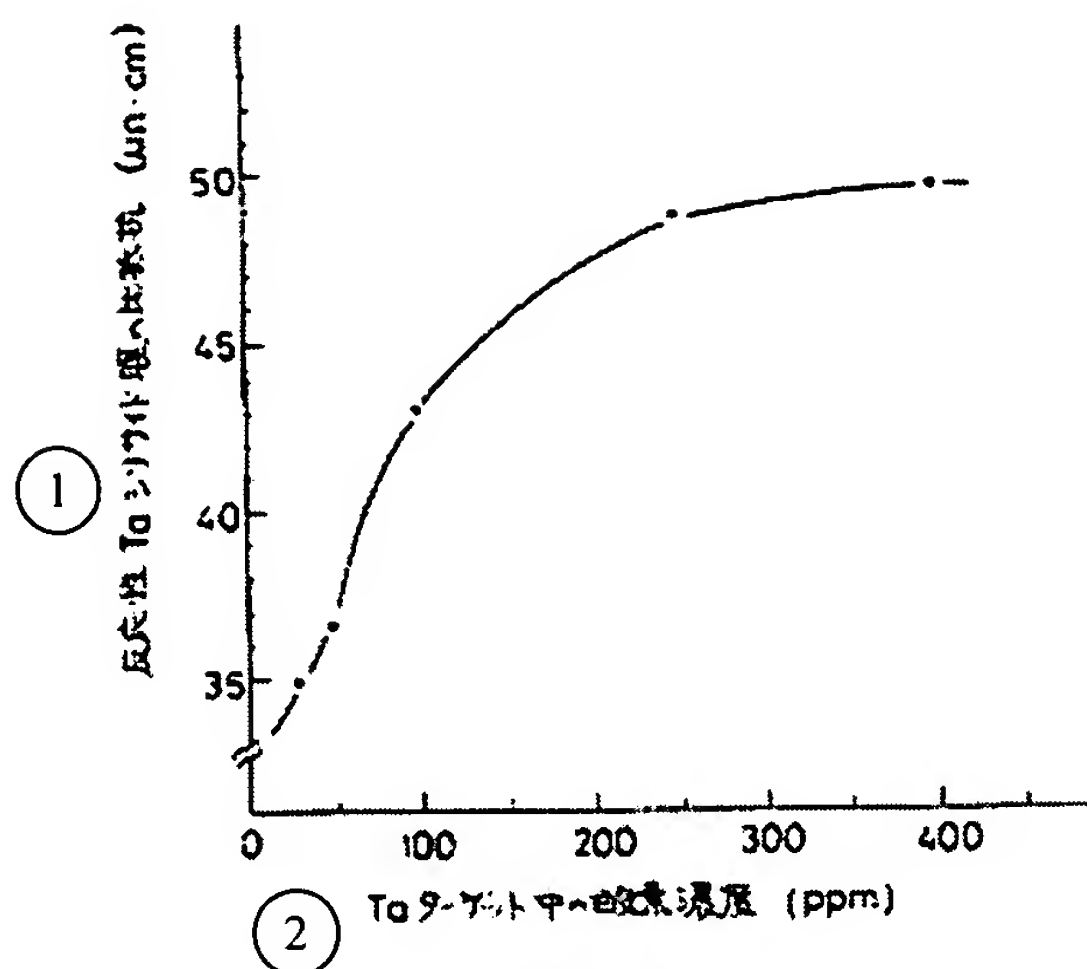


Figure 1

- Key: 1 Specific resistance of Ta silicide film
 2 Oxygen concentration in Ta target

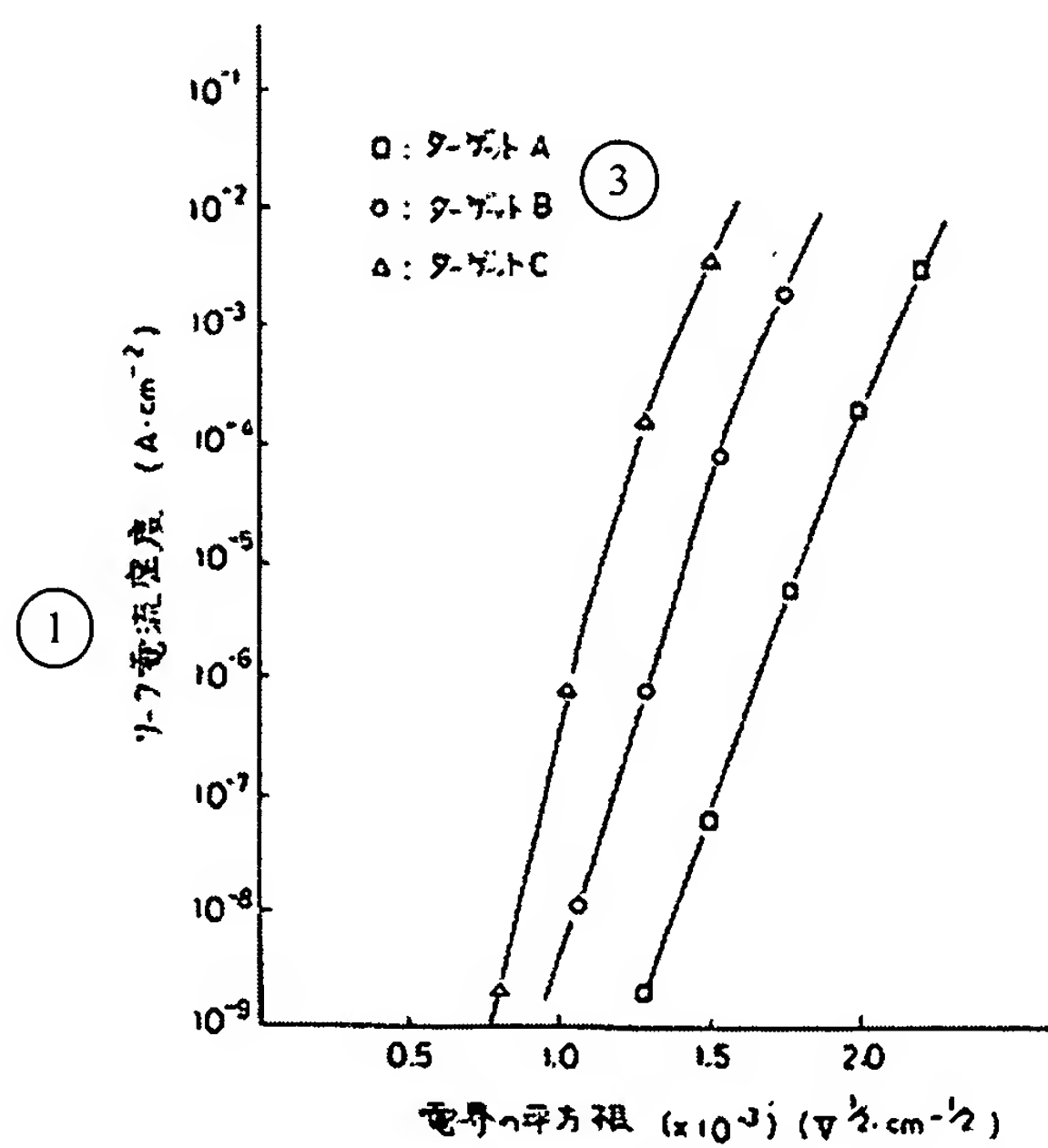


Figure 2

- Key: 1 Leakage current density

- 2 Square root of electric field
 3 Target ____

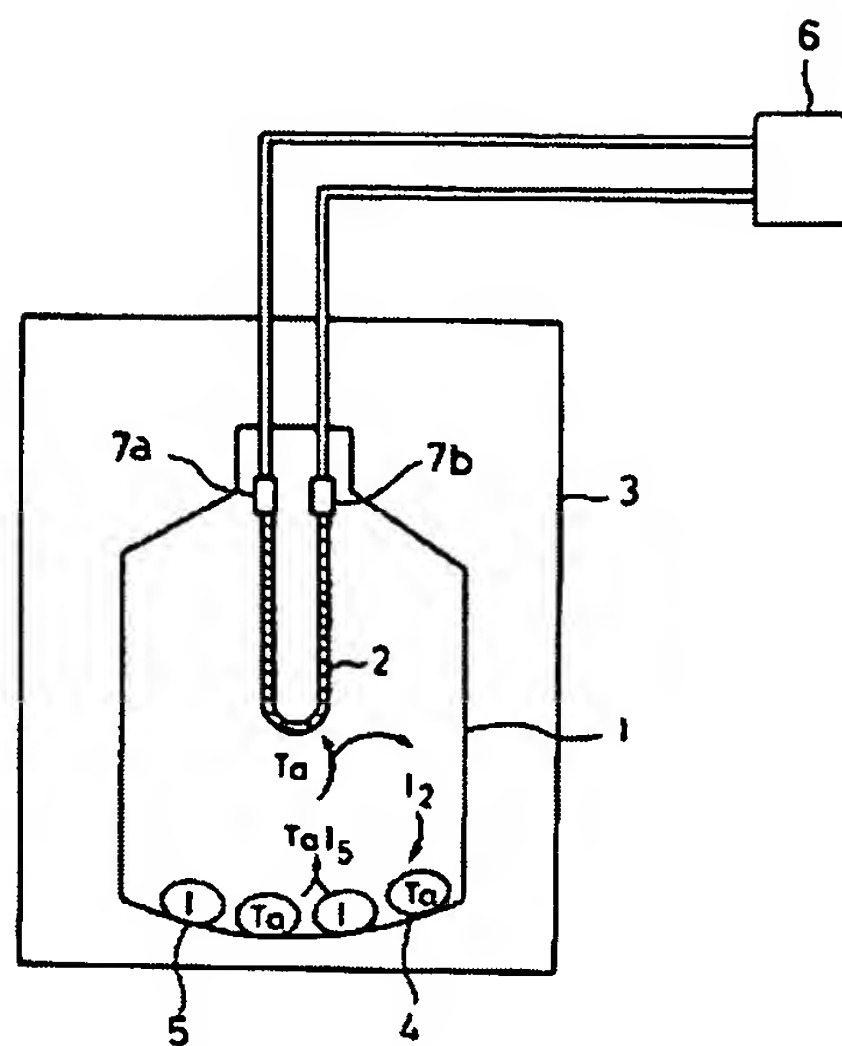


Figure 3

⑫ 公開特許公報(A) 平3-197640

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月29日

C 22 C 27/02

1 0 3

7371-4K

1/00

J

7727-4K

1/02

H

7727-4K

C 23 C 14/34

9046-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高純度タンタル材とその製造方法及びそれを用いたタンタルターゲット

⑰ 特 願 平1-334805

⑱ 出 願 平1(1989)12月26日

⑲ 発 明 者 小 畑 稔 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 発 明 者 小 堀 佳 子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高純度タンタル材とその製造方法及び
それを用いたタンタルターゲット

2. 特許請求の範囲

(1) 酸素含有量が50ppm以下、鉄、ニッケル、クロムの各元素の含有量が0.05ppm以下であることを特徴とする高純度タンタル材。

(2) ヨウ化物分解法により精製したタンタルを 5×10^{-5} mbar以下の真空中で溶解することを特徴とする請求項1記載の高純度タンタル材の製造方法。

(3) 電子ビーム溶解法により溶解することを特徴とする請求項2記載の高純度タンタル材の製造方法。

(4) 請求項1記載の高純度タンタル材を用いてなることを特徴とするタンタルターゲット。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体装置に使用される高純度タンタルとその製造方法及びそれを用いたスパッタターゲットに関する。

(従来の技術)

現在、VLSIの蓄積キャパシタ材料として、 SiO_2 に代わり酸化タンタル(Ta_2O_5)薄膜が検討されている。 Ta_2O_5 は SiO_2 に比べ約6倍の比誘電率を持つので、キャパシタ面積を小さくすることができる。しかし Ta_2O_5 は SiO_2 に比べリーク電流が大きい、あるいは薄膜化したときに実効的な比誘電率が下がってしまう、等の理由から、これまで使われなかった。この Ta_2O_5 薄膜は反応性スパッタリング法、CVD法などにより成膜されるが、反応性スパッタリングの場合には、タンタルターゲットを用いてアルゴン、酸素混合気体中スパッタリングを行ない成膜される。

一方VLSIの電極材料として、Mo、Wなどの高融点金属シリサイドが使われてきているが、次期の電極材料としてTaシリサイドが検討されている。Taシリサイド膜を形成するには、いくつ

かの方法があるが、多結晶シリコン上にTa膜をつけ、その後シリコンとTaを反応させ自己整合的にTaシサイドを形成する際には、純Taターゲットが使われる。

一般にVLSIに用いられる金属材料中の次のような不純物は素子に悪影響を及ぼすので、高純度であることが要求される。

- a. Na, K等のアルカリ金属(界面特性の劣化)
- b. U, Th等の放射性元素(ソフトエラー)
- c. Fe, Cr等の重金属(界面接合のトラブル)

ところで、現在工業的に製造されているタンタルターゲットは、電解法などにより精製したタンタルを溶解してタンタルインゴットとし、それをターゲットに加工している。しかしながら、上述の元素を多量に含有しているためLSI用としては使用できない。これらの元素は極微量でも素子の特性に悪影響を及ぼすので、さらにタンタルを高純度化し、これを用いたタンタルターゲットを製造~~製造~~する必要があった。

(発明が解決しようとする課題)

ってきている。このようなことを背景に、次期電極材料は、電気抵抗が低いことが求められる。ところで、高融点金属シリサイド膜中の酸素は、電気抵抗を増加させる。特に近年、成膜プロセス中の汚染が非常に少なくなり、ターゲット中の不純物がそのまま膜中の不純物濃度に反映するようになってきている。そこで我々は、Taターゲット中の酸素濃度と反応性Taシリサイド膜の比抵抗の関係を詳細に調べた。

まず多結晶シリコン上に0.1 μ mのTa~~ターゲット~~膜を成膜し1000℃でランプアニールしTaシリサイド膜を形成した。Taターゲットの酸素濃度は、それぞれ30ppm, 50ppm, 100ppm, 250ppm, 400ppmである。他の不純物は、ほぼ同等の濃度である。このようにして成膜したTaシリサイド膜の比抵抗と酸素濃度の関係を示したのが、第1図である。この結果から明らかなように酸素を100ppm以上含むと比抵抗が酸素濃度の増加とともに高くなる。このように、反応性Taシリサイド膜の比抵抗を低く抑えるには、Taターゲット中の酸素濃度は、50

従来の技術で製造したタンタルは不純物濃度が高く、LSI用材料として使用できない。そこで、本発明では半導体装置に使用可能な高純度タンタル材とその製造方法及びこれを用いたタンタルターゲットを提供することを目的とする。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、酸素含有量が50ppm以下、鉄、ニッケル、クロムの各元素の含有量が0.05ppm以下であることを特徴とする高純度タンタル材及びこれを用いたタンタルターゲットである。

さらに本発明は、この高純度タンタル材の製造方法であって、ヨウ化物分解法により精製したタンタルを 5×10^{-5} mmbar以下の真空中で溶解することを特徴とする高純度タンタル材の製造方法である。

(作用)

LSIの集積度の上昇、素子の微細化に対応して、電気抵抗の増大による信号遅延が問題にな

ppm以下でなければならない。

一方SiO₂に代わる蓄積キャパシタ材料としてTa₂O₅を用いる場合、最も大きい問題は、リーク電流が大きい点である。最近リーク電流がターゲット中の不純物濃度と関連のあることがわかってきた。特に膜厚が非常に薄くなってきた場合に、微量不純物の影響が顕著になってくる。そこでリーク電流に与える重金属不純物の影響について調べるため、製造プロセスの異なる3種類のターゲットを用いて反応性スパッタによりTa₂O₅薄膜を作製した。それぞれの鉄、ニッケル、クロムの濃度を第1表に示す。

第1表

	Fe	Ni	Cr	Al	Mn	Mg
ターゲット A	<0.05	<0.05	0.05	<0.1	<0.01	0.01
ターゲット B	0.2	0.1	0.2	<0.1	<0.01	0.01
ターゲット C	10	5	15	<0.1	<0.01	0.01

この第1表に示した以外の元素の濃度はA, B,

C共にほぼ同等である。またその膜厚は、すべて約15nmとした。このそれぞれの膜の電界とリーク電流密度の関係を第2図に示す。鉄、ニッケル、クロムの濃度が最も低いターゲットAを用いて成膜した Ta_2O_5 は、ターゲットB、Cを用いたものに比べてリーク電流が極めて低く重金属元素の低減が、リーク電流を抑えるのに有効であり、それぞれの濃度を0.05ppm以下とする必要がある。

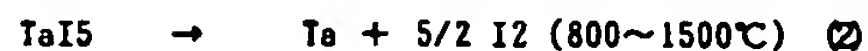
このようにVLSI用のタンタルターゲットは、ナトリウム、カリウムおよびウラン、トリウムの低減も重要であるが、酸素、重金属元素の濃度も低くしなければならない。こうした仕様を満たす高純度ターゲットは以下のようなプロセスにより製造することができる。

上述のような高純度タンタルターゲットは、ヨウ化物分解法と電子ビーム溶解を組み合わせることにより製造した高純度タンタル材より得ることができる。このヨウ化物分解法は化学輸送法的一种であり、タンタルをはじめチタン、ジルコニウム、ハフニウム等の活性金属の精製に使用される

ヨウ素は再び原料のタンタルと反応してタンタルをフィラメント上に運ぶ。この際に、原料のタンタル中の不純物はタンタルよりヨウ素との反応性が低いので原料中に残存し、原理的には純粋なタンタルのみがフィラメント上に運ばれる。ヨウ化物分解法による高純度タンタルは、このような原理で精製が行われる。各種金属ヨウ化物の蒸気圧は温度に大きく依存し、タンタルヨウ化物の生成温度(300~700℃)においてはNa, K, U, Th, Fe, Crのヨウ化物の蒸気圧は非常に低くこれより精製効果が高くなる。

一方、電子ビーム溶解法は、蒸気圧の差を利用して不純物を分離する方法である。特に蒸気圧の高いナトリウム、カリウムなどは精製効果が高い。前述したヨウ化物分解法で精製されたチタンは、電子ビーム溶解によりさらに精製される。溶解は、 5×10^{-5} mbar以下の高真空中で行われるため酸素や窒素による汚染も少なく高純度のタンタルインゴットを作ることができる。このインゴットを鍛造、機械加工により任意の形状の^{(2)タ}ターゲット

方法である。精製は次式(1)、(2)の反応を利用して行われる。



すなわち、タンタルはヨウ素と300~700℃の温度で TaI_5 を生成する(1式)。さらに TaI_5 は800~1500℃の高温で前記(2式)に示すようにタンタルとヨウ素に分解する性質を有する。第3図は、このヨウ化物分解法による高純度タンタルの製造装置の一例である図中の1は、原料のタンタル4とヨウ素5を収容する反応容器である。2はフィラメントであり、7a, 7bの接続子を介して電源6に接続され、通電加熱により800~1500℃の温度に加熱される。反応容器全体は恒温槽3の中に入れられ、300~700℃に保持される。この温度範囲においては、前述のように(1)式の反応によって、タンタルとヨウ素が反応して TaI_5 を生成する。 TaI_5 はフィラメント上で(2式)に従いヨウ素とタンタルに分解し、フィラメント上にタンタルが析出し、ヨ

トに仕上げる。

(実施例)

第3図に示すハステロイ製の反応容器内に原料として市販のタンタルとヨウ素を入れ、約550℃に加熱した恒温槽の中に置いた。直径2.0mmのタンタル製フィラメントを直接通電加熱により約1000℃に加熱しフィラメント上にタンタルを析出させた。105時間後フィラメントが直径25mmまで成長した。このようにして製造した高純度タンタルを 1×10^{-5} mbarの真空中で電子ビーム溶解を行ないさらに精製した。その後鍛造、機械加工によりターゲットに仕上げた。原料、ヨウ化物分解後、電子ビーム溶解後の分析値を第2表に示す。

(以下余白)

第 2 表

(ppm)		Th	V	K	Na	O	N	Nb	Cr	Ni	Fe	
		0.05	0.05	3	3	770	200	120	36	20	40	原料
		<0.001	<0.001	<0.1	<0.1	40	20	30	1	2	1	ヨウ化物分解法後
		<0.001	<0.001	<0.1	<0.1	30	10	<10	0.05	<0.05	<0.05	ヨウ化物分解法 +電子ビーム溶解後

図は Ta_2O_5 薄膜のリーク電流の電界強さ依存性を示す特性図、第3図は従来のヨウ化物分解法の製造装置の概略図である。

- 1 … 反応容器、 2 … フィラメント
 3 … 恒温槽、 4 … タンタル
 5 … ヨウ素、 6 … 電源
 7a, 7b … 接続子

代理人 井理士 則 近 瀬 佑
 同 松 山 允 之

この表に示されているように、ヨウ化物分解法と電子ビーム溶解とを組合わせることにより、各々の元素の含有量を大幅に低減することができる。

次いでこのターゲットを用いて多結晶シリコン上に $0.1\mu m$ の Ta 薄膜をスパッタリング法により成膜し1000℃でランプアニールしTaシリサイド膜を作製した。4端子法により膜の比抵抗を測定したところ $35.2\mu\Omega$ の値であった。

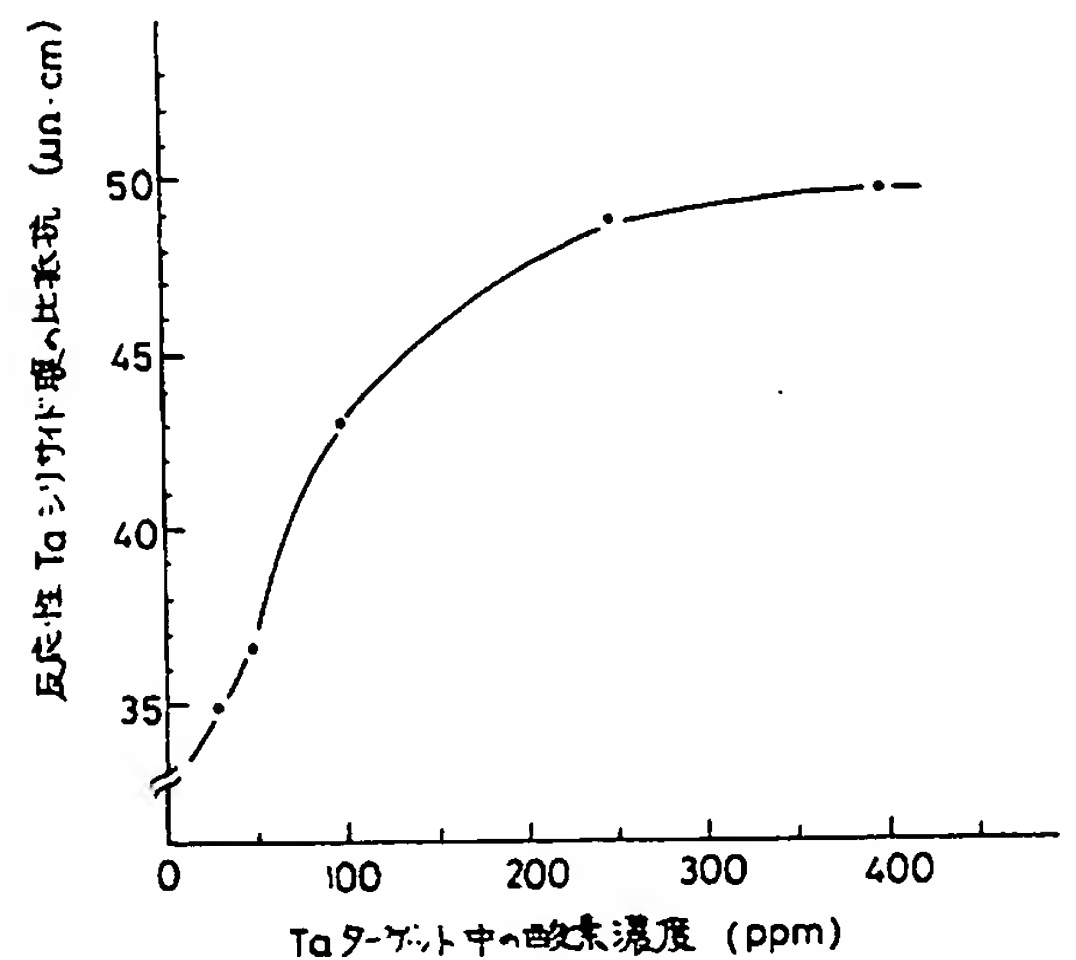
また、上述のターゲットを用いて反応性スパッタにより Ta_2O_5 膜を成膜し、電界をかけてその時のリーク電流を測定したところ、 $2.5\mu V$ の時 $1 \times 10^{-8} A \cdot cm^{-2}$ のリーク電流密度であった。

〔発明の効果〕

本発明によれば、ヨウ化物分解法によりタンタルを電子ビーム溶解することにより、従来よりさらに高純度なタンタル材を製造することができ、これより高純度のタンタルターゲットが得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は反応性Taシリサイド膜比抵抗とTaターゲット中の酸素濃度の関係を示す特性図、第2



第 1 図

